

<연구논문>

CuAlGeSe₄ 및 CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정의 광학적 특성

신동운 · 오석균 · 김미양 · 현승철* · 김화택* · 김용근**

한국표준과학연구원 기초과학지원센터

*전남대학교 자연과학대학 물리학과

**동신전문대학

(1994년 3월 31일 접수)

Optical Properties of Undoped and Co-doped CuAlGeSe₄:Co²⁺ Crystals

Dong-Woon Shin, Seog-Kyun Oh, Mi-Yang Kim, Seung-Cheol Hyun*,
Wha-Tek Kim* and Yong-Geun Kim**

Korea Basic Science Center, Korea Research Institute of Standards and Science, Kwangju 500-757, Korea

*Department of Physics, Channam National University, Kwangju 500-757, Korea

**Department of Ocular Optics, Dong-Shin Junior College, Kwangju 500-714, Korea

(Received March 31, 1994)

요 약 - CuAlGeSe₄ 및 CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정을 고순도의 성분원소로부터 합성하고 서냉법으로 결정을 성장시켰다. 이들 결정은 chalcopyrite 결정구조를 갖고 있으며, 직접전이형 energy gap 구조를 갖고, 286 K에서 energy gap은 CuAlGeSe₄ 결정의 경우는 2.394 eV이며, CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정의 경우는 2.302 eV로 주어졌다. CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정에서 cobalt에 의한 불순물 광흡수 peak들은 12243, 7002, 3890 cm⁻¹에서 나타났으며, 이 peak들은 CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정의 T_d symmetry site에 위치한 Co²⁺ ion의 energy 준위사이의 전자전이에 의한 optical absorption임을 규명했다.

Abstract - The elements with the stoichiometry were melted in ampoules to synthesize CuAlGeSe₄ and CuAlGeSe₄:Co²⁺ compounds, then the crystals were grown after cooling slowly them. The grown crystals crystallize in the chalcopyrite structure. The optical energy gap with the direct energy band structure is found to be 2.394 eV and 2.302 eV for the CuAlGeSe₄ and CuAlGeSe₄:Co²⁺ crystals at 286 K, respectively. The impurity optical absorption peaks by the cobalt in the CuAlGeSe₄:Co²⁺ crystal are observed at 12243, 7002 and 3890 cm⁻¹. These peaks are identified to be corresponding to the electron transition between the energy levels of Co²⁺ ion sited at the T_d symmetry point in the CuAlGeSe₄:Co²⁺ crystal.

1. 서 론

I^B-III^A-IV^A-Se₄로 구성된 사원화합물 반도체는 직접전이형 energy band 구조를 갖고, 결정구조가 chalcopyrite형으로 가시광영역에서 높은 광전감도와 발광특성을 소유하고 있어서 optoelectronic 분야에 응용이 기대되는 유망한 물질의 하나이다[1]. III^A족 원소로 aluminum을 포함할 경우, aluminum이 고온에서 석영관과 반응하기 때문에 합성이 어렵고, sele-

nium과 aluminum이 반응하여 약취가 나기 때문에 Goodchild 등의 연구[2]를 제외하고는 연구보고된 바가 없다. 그러나 사원화합물이 aluminum을 포함할 경우 energy gap이 다른 III^A족 원소를 포함하는 경우에 비하여 크고, 결정의 전기전도형 제어가 용이하기 때문에 실용 가능성이 높은 재료이다. 본 연구는 aluminum을 포함한 삼원 및 다원화합물 합성과 단결정 성장에 대한 연구의 하나로, CuAlGeSe₄ 사원화합물을 성분원소로부터 합성하고, 진공에서 서냉열처

리법으로 CuAlGeSe_4 결정을 시켰다. 성장된 CuAlGeSe_4 결정과 이 결정에 불순물로 cobalt metal을 2 mole% 첨가하여 만든 $\text{CuAlGeSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 결정에서 결정구조를 규명하고, 광흡수 특성을 측정하여 energy gap를 환산하였으며, cobalt 불순물 광흡수 특성을 처음으로 측정하여 불순물 광흡수의 원인을 규명하였다.

2. 실험

2.1. CuAlGeSe_4 및 $\text{CuAlGeSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 결정성장

내부가 깨끗이 세척된 두께 2 mm × 직경 10 mm × 길이 150 mm의 투명석영관을 5×10^{-6} torr의 진공내에서 열처리 한 후, 고순도(99.9%)의 benzene을 열분해시키는 방법으로 투명석영관 내부에 탄소막을 입혀서 aluminum과 석영관이 직접 접촉하여 반응하지 않도록 하였다. 고순도(99.9999%)의 copper, aluminum, selenium과 고순도(99.999%)의 germanium을 mole비로 칭량하여 탄소 처리된 석영관내에 넣고, 5×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 합성용 ampoule을 만들었다. 합성용 ampoule을 온도구배가 일정한 수평 전기로에 장치한 다음, 전기로의 온도를 1000°C 까지 상승시킨 후 1000°C 에서 50시간 용융시키고 서냉하여 ingot를 합성하였다. 합성시 균일한 합성을 위하여 ampoule을 좌우로 1 rpm의 속도로 7회씩 회전하였다. 첨가한 cobalt 불순물은 2 mole% 금속상태의 분말(99.99%)을 ampoule 봉입시 첨가했다.

CuAlGeSe_4 및 $\text{CuAlGeSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 결정성장용 ampoule은 합성된 ingot를 탄소 처리된 석영관내에 넣고 5×10^{-6} torr의 진공으로 봉입하여 만들었다. Ampoule의 전구간에서 온도구배가 $\pm 4^\circ\text{C}$ 이하인 관상 전기로에 ampoule을 장치한 후 1200°C 까지 승온하여 10시간 동안 CuAlGeSe_4 및 $\text{CuAlGeSe}_4:\text{Co}^{2+}$ ingot 용융한 다음, $4^\circ\text{C}/\text{hour}$ 의 속도로 서서히 온도를 하강시켜서 CuAlGeSe_4 및 $\text{CuAlGeSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 결정을 성장시켰다. 성장된 결정은 투명 wax내에 넣고 고정시킨 후, diamond 톱으로 절단하여 역학적인 연마와 화학적 연마를 한 후 측정용 시편으로 사용했다.

2.2. 특성측정 방법

CuAlGeSe_4 및 $\text{CuAlGeSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 결정의 조성은 EDXMA로 분석하여 조성을 만족하는 시료만 측정예

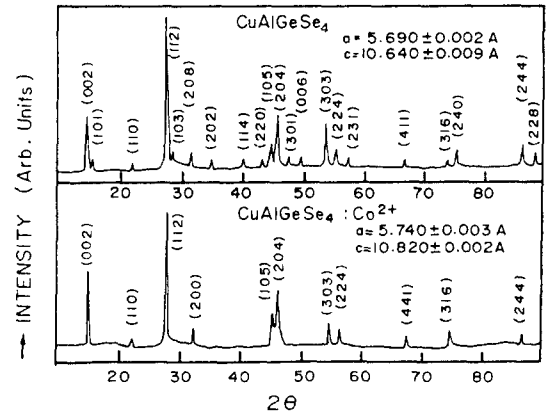


그림 1. CuAlGeSe_4 및 $\text{CuAlGeSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 결정의 X-ray 회절무늬.

사용했으며, 결정구조는 분말 X-선 회절 peak를 해석하여 구하였다. 광흡수 특성은 UV-VIS-NIR spectrophotometer를 사용하여 측정했으며, 저온측정은 cryogenerator를 사용하여 10 K에서 300 K까지의 온도영역에서 측정했다.

3. 실험결과와 고찰

3.1. CuAlGeSe_4 및 $\text{CuAlGeSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 결정의 결정구조

CuAlGeSe_4 및 $\text{CuAlGeSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 결정분말로부터 얻은 X-선 회절무늬는 그림 1과 같다. 그림 1에서 CuAlGeSe_4 결정의 경우 chalcopyrite구조의 (002), (112), (204), (303) 등의 회절선이 뚜렷이 나타났으며, $\text{CuAlGeSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 결정의 경우 (002), (112), (204) 등의 회절선이 뚜렷이 나타났다.

이 회절선으로부터 구한 결정구조는 chalcopyrite 구조였으며 격자상수는 CuAlGeSe_4 결정의 경우 $a = 5.690 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 10.640 \pm 0.009 \text{ \AA}$ 으로 주어졌고 $\text{CuAlGeSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 결정의 경우 $a = 5.740 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 10.820 \pm 0.002 \text{ \AA}$ 으로 주어졌다. 이들 격자상수의 값은 같은 구조를 갖고 있는 $\text{AgGaSnSe}_4[3]$ 에서 $a = 5.853 \text{ \AA}$, $c = 10.820 \text{ \AA}$ 과 비교해 보면 타당한 값이다.

3.2. CuAlGeSe_4 및 $\text{CuAlGeSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 결정의 Energy Gap

CuAlGeSe_4 및 $\text{CuAlGeSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 결정의 흡수단 영역에서 광흡수 spectra는 286 K에서 구하면 그림

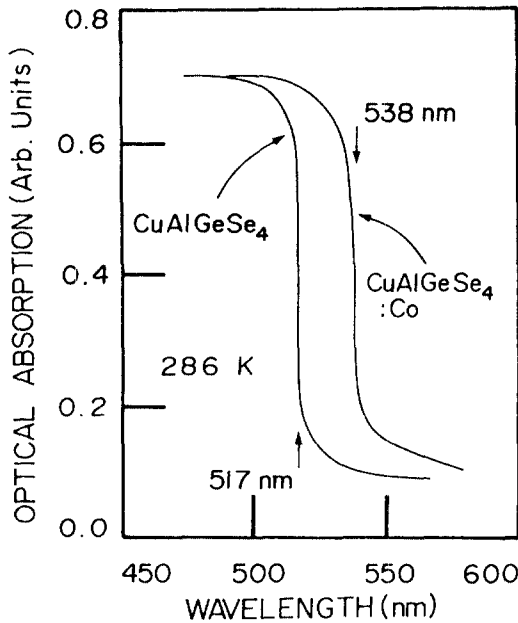


그림 2. CuAlGeSe₄ 및 CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정의 광흡수 spectra.

2와 같다. CuAlGeSe₄ 결정의 경우는 517 nm 영역에서 급격히 광흡수가 증가되며, CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정의 경우는 538 nm 영역에서 광흡수가 급격히 증가하여 기초 흡수단 영역임을 알 수 있다. 그림 2의 기초 흡수단 영역에서 광흡수 계수를 구하고, 광학적 energy gap(E_g)와 입사광 energy($h\nu$) 사이의 관계를 구하면, 직접전이형 energy gap를 갖는 반도체의 경우

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 = A^*(h\nu - E_g) \quad (1)$$

으로 주어진다[4]. (1)식에서 A^* 는 상수이다.

CuAlGeSe₄ 및 CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정에서 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 과 $h\nu$ 의 관계를 그리면 그림 3과 같다. 그림 3에서 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점을 외삽법으로 구하면 286 K에서 CuAlGeSe₄ 결정의 경우 energy gap은 2.394 eV로 주어지며, CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정의 경우는 energy gap이 2.320 eV로 주어진다. Cobalt를 불순물로 2 mole% 첨가한 CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정의 energy gap이 CuAlGeSe₄ 결정에 비하여 0.092 eV만큼 적어짐을 알 수 있다. Cobalt를 불순물로 첨가할 때 energy gap의 감소는 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정 등[5] 여러 반도체 결정에서 공통으로 나타난 결과로 아직까지

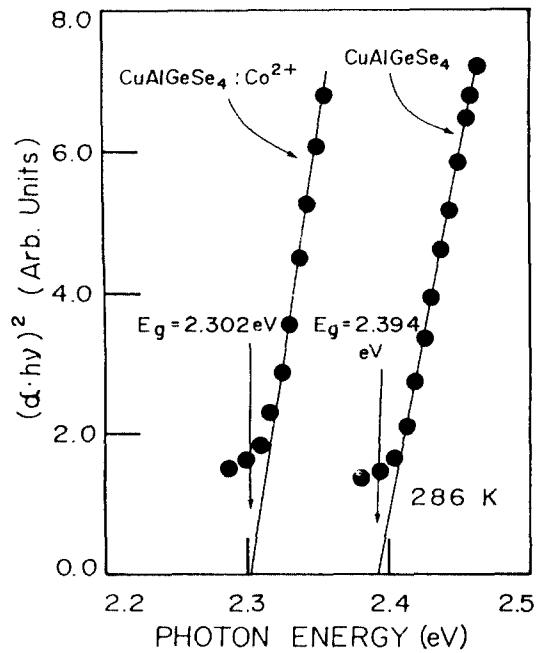


그림 3. CuAlGeSe₄ 및 CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정에서 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 과 $h\nu$ 의 관계.

명확한 이론적, 실험적 해석은 이루어지지 못하고 있으나, 본 연구팀에서는 첨가한 cobalt가 모체결정내에서 cobalt 화합물을 만들고, 이 cobalt 화합물이 모체결정과 고체 고용체를 형성하기 때문에, energy gap이 적은 cobalt 화합물의 영향이라고 믿고 있다.

CuAlGeSe₄ 및 CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정의 energy gap을 10 K에서 286 K까지 각 온도영역에서 측정하여 보면 그림 4와 같다. 그림 4의 energy gap의 온도의 준성

$$E_g(T) = E_g(0) - UT^{2/3} - V\Theta[\coth(\Theta/2T) - 1] \quad (2)$$

Manoogian과 Leclerc 식[6, 7]으로 잘 표현되었다. (2)식에서 $E_g(0)$ 는 0 K에서 energy gap이고, U , V 및 Θ 는 상수이며, CuAlGeSe₄ 및 CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정에서 이들 상수값은 표 1과 같다.

3.3. CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정에서 불순물 광흡수 특성

CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정에서 첨가한 cobalt에 의한 불순물 광흡수 peak들은 286 K에서 측정하면 그림 5와 같다. 그림 5에서 보여준 것 같이 cobalt를 첨가

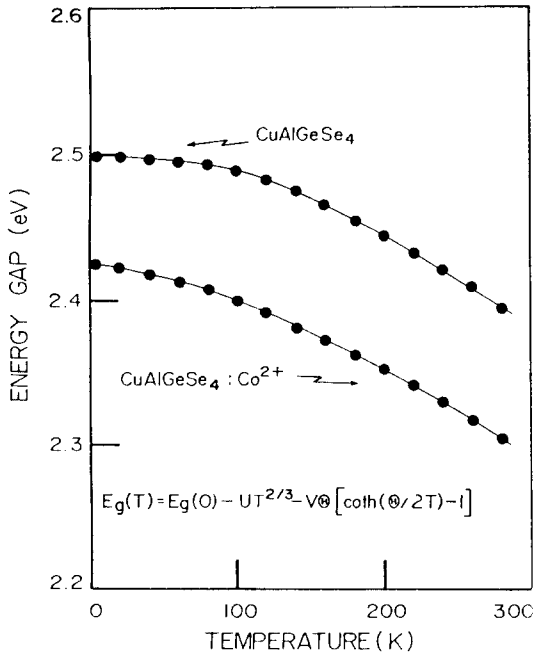


그림 4. CuAlGeSe₄ 및 CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정에서 energy gap의 온도의존성.

표 1. CuAlGeSe₄ 및 CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정에서 (2)식의 E_g(T), E_g(0), U, V 및 Θ의 값

Compounds	E _g (286 K)	E _g (0 K)	U (eV/K)	V (eV/K)	Θ (K)
CuAlGeSe ₄	2.394	2.498	1.85 × 10 ⁻⁴	2.53 × 10 ⁻⁴	379
CuAlGeSe ₄ : Co ²⁺	2.302	2.428	8.92 × 10 ⁻⁴	3.21 × 10 ⁻⁴	381

함으로써 cobalt 불순물에 의한 광흡수 peaks가 12243, 7002, 3890 cm⁻¹에서 나타난다. 이 peaks는 첨가한 cobalt량이 증가할 때 세기가 증가되고 peaks의 폭도 증가되고 있으며, I^B-Ga-IV^A-Se₄:Co²⁺ 단결정에서 cobalt에 의한 불순물 광흡수 peaks값[1]과 비교해 보면, CuAlGeSe₄ 단결정의 T_d symmetry점에 위치한 Co²⁺ ion의 energy 준위간의 electron transition에 의한 광흡수 peak들에 해당된다. 그림 5의 peak들은 Co²⁺ ion의 기저준위인 ⁴A₂(⁴F)준위에서 여기준위인 ⁴T₁(⁴P)준위, ⁴T₁(⁴F)준위 및 ⁴T₂(⁴F)준위로의 불순물 광흡수에 해당된다.

그림 5의 cobalt 불순물에 의한 광흡수 peaks를 상세히 검토하기 위하여 80 K의 저온에서 측정하면, 그림 5에서 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴P)전이는 그림 6과 같이

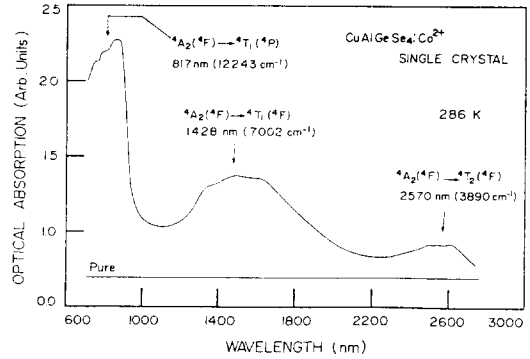


그림 5. CuAlGeSe₄:Co²⁺ 단결정에서 불순물 광흡수 특성.

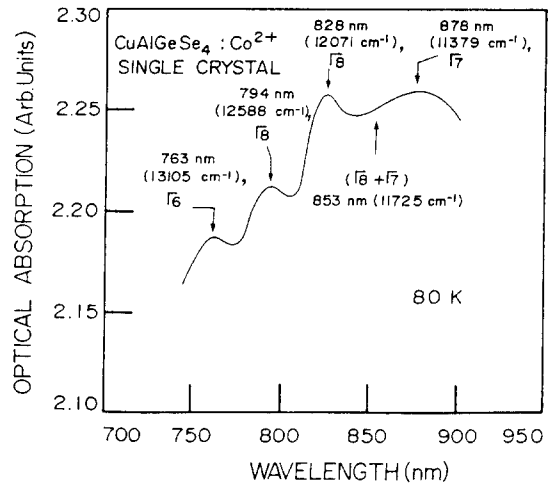


그림 6. CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정에서 T_d symmetry점에 위치한 Co²⁺ ion의 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴P)전이 peaks의 분리.

13105, 12588, 12071, 11379 cm⁻¹로 분리한다. 결정장 이론[8]을 도입하여 이 peaks를 해석하면 이 불순물 광흡수 peaks는 여기준위인 ⁴T₁(⁴P)준위가 1st order spin-orbit coupling effect (1.S.O)에 의해 Γ₆, Γ₈, Γ₈ + Γ₇로 분리되고, 80 K의 저온에서는 2nd order spin-orbit coupling coupling effect (2.S.O)에 의해 Γ₈ + Γ₇ 준위가 분리됨으로써 4개의 준위로 분리된다. 이것은 기저준위인 ⁴A₂(⁴F)준위와 이들 분리된 준위사이의 전자전이에 해당된다.

그림 5에서 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴F)전이는 80 K에서 그림 7과 같이 7557, 7319, 6711, 6272 cm⁻¹로 분리된다. 이 peaks도 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴P)전이에서와 같이 결정장 이론을 도입하여 해석할 수 있다. 그림 7의 경우 ⁴T₁

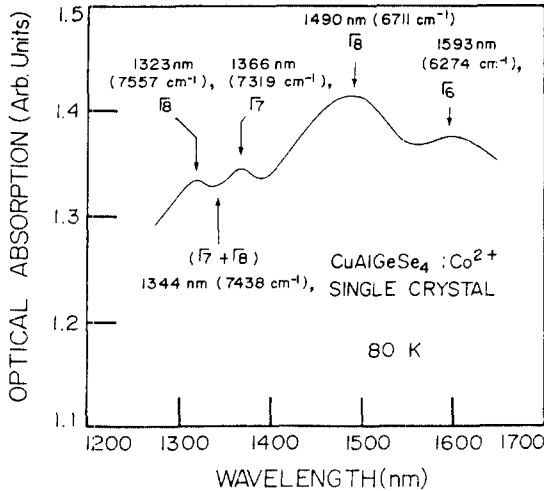


그림 7. CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정에서 T_d symmetry점에 위치한 Co²⁺ ion의 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴F)전이 peaks의 분리.

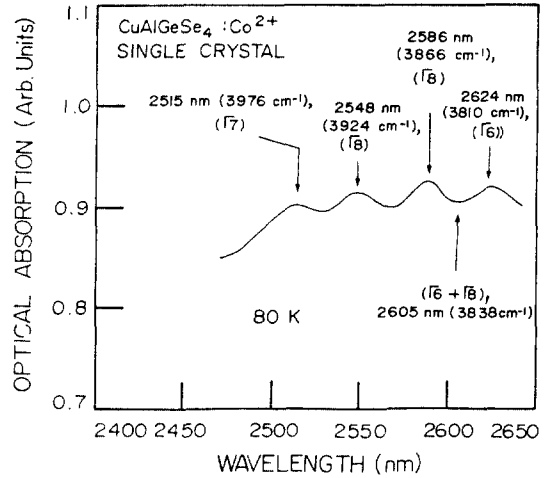


그림 8. CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정에서 T_d symmetry점에 위치한 Co²⁺ ion의 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴F)전이 peaks의 분리.

(⁴F) 상태가 (1.S.O)에 의해 Γ₈+Γ₇, Γ₈, Γ₆ 준위로 분리되고, 기준준위인 ⁴A₂(⁴F)준위에서 이들 여기준위의 전자전이임을 알 수 있다. 그림 5 안의 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴F) 전이는 80 K에서 불순물 광흡수 peak들을 상세히 측정하면 그림 8과 같이 3976, 3924, 3866, 3810 cm⁻¹의 peak들로 분리된다. 이 peak들도 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴P)전이와 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴F)전이에서와 같이 결정장 이론을 도입하면 해석된다.

그림 8에서 ⁴T₂(⁴F) 상태가 1.S.O에 의해 Γ₇, Γ₈, Γ₆ + Γ₈ 준위로 분리되고, 80 K의 저온에서는 Γ₆ + Γ₈ 준위가 2.S.O에 의해 Γ₆, Γ₈ 준위로 다시 분리됨으로써 ⁴T₂(⁴F)준위는 4개의 준위로 분리되며 Co²⁺ ion의 기준준위인 ⁴A₂(⁴F)준위에서 이들 4개의 분리된 여기준위의 전자전이에 의해서 나타난 peak들이다.

그림 6, 7, 8에서 Γ₈+Γ₇(⁴T₁-⁴P), Γ₈+Γ₇(⁴T₁-⁴F), Γ₆+Γ₈(⁴T₂-⁴F)준위를 구하면 각각 11725, 7438, 3838 cm⁻¹로 주어지고, 1st order spin-orbit coupling parameter를 ⁴T₁(⁴P)준위에서는 λ₃, ⁴T₁(⁴F)준위에서는 λ₂, ⁴T₂(⁴F)준위에서는 λ₁으로 쓰면, 각 parameter 값은 각각 λ₃ = -345 cm⁻¹, λ₂ = -194 cm⁻¹, λ₁ = -69 cm⁻¹로 주어지며 준위의 energy가 낮아질 때 감소된다. 2nd order spin-orbit coupling parameter를 ⁴T(⁴P) 준위, ⁴T₁(⁴F)준위 및 ⁴T₂(⁴F)준위에서 각각 P₃, P₂, P₁로 쓰면 ⁴T₁(⁴P)준위에서는 P₃ = 692 cm⁻¹, ⁴T₁(⁴F)준위에서는 P₂ = 238 cm⁻¹, ⁴T₂(⁴F)준위에서는 P₁ = 56 cm⁻¹로

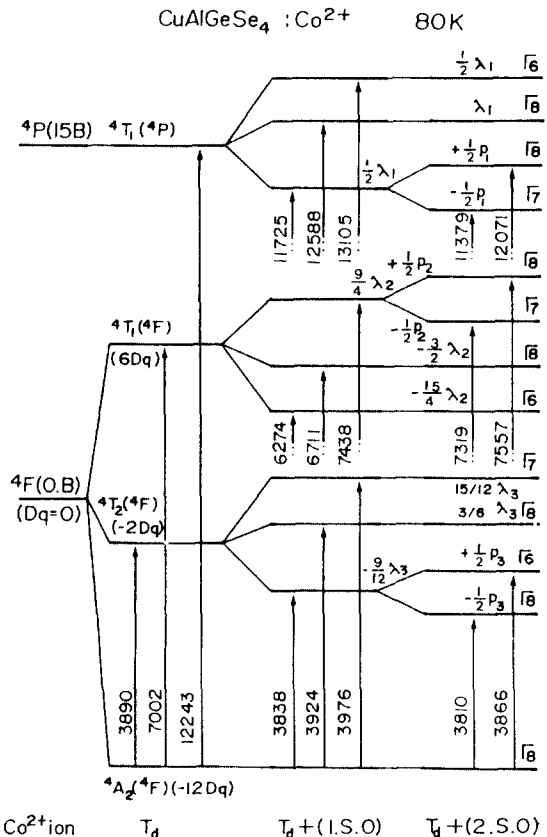


그림 9. CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정에서 T_d symmetry점에 위치한 Co²⁺ ion의 energy 준위간에 나타나는 전자전이 모형도.

표 2. CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정에서 Dq , B , λ , P 및 불순물 광흡수 peak들의 값

Term	Material	Fine structure	CuAlGeSe ₄ :Co ²⁺			
			cm ⁻¹	nm	eV	
⁴ A ₂ (⁴ F) →	Γ_6	⁴ T ₂ (⁴ F)	10Dq - 9/12λ - 1/2P ₁	3800	2624	0.472
	Γ_8	⁴ T ₂ (⁴ F)	10Dq - 9/12λ + 1/2P ₁	3866	2586	0.479
	Γ_8	⁴ T ₂ (⁴ F)	10Dq + 3/6λ	3924	2548	0.486
	Γ_7	⁴ T ₂ (⁴ F)	10Dq + 15/12λ	3976	2515	0.493
	$\Gamma_6 + \Gamma_8$	⁴ T ₂ (⁴ F)	10Dq - 9/12λ	3838	2605	0.479
		⁴ T ₂ (⁴ F)	10Dq	3890	2570	0.482
		Dq		389		
		λ ₁ (2λ)		-69		
		P ₁		56		
⁴ A ₂ (⁴ F) →	Γ_6	⁴ T ₁ (⁴ F)	18Dq - 15/4λ	6274	1593	0.778
	Γ_8	⁴ T ₁ (⁴ F)	18Dq - 3/2λ	6711	1490	0.832
	Γ_7	⁴ T ₁ (⁴ F)	18Dq + 9/4λ - 1/2P ₂	7319	1366	0.907
	Γ_8	⁴ T ₁ (⁴ F)	18Dq + 9/4λ + 1/2P ₂	7557	1323	0.937
	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	⁴ T ₁ (⁴ F)	18Dq + 9/4λ	7438	1344	0.922
		⁴ T ₁ (⁴ F)	18Dq	7002	1428	0.868
		Dq		389		
		λ ₂ (6λ)		-194		
		P ₂		238		
⁴ A ₂ (⁴ F) →	Γ_7	⁴ T ₁ (⁴ P)	15B + 12Dq - 3/2λ - 1/2P ₃	11379	878	1.410
	Γ_8	⁴ T ₁ (⁴ P)	15B + 12Dq - 3/2λ + 1/2P ₃	12071	828	1.496
	Γ_8	⁴ T ₁ (⁴ P)	15B + 12Dq + λ	12588	794	1.561
	Γ_6	⁴ T ₁ (⁴ P)	15B + 12Dq + 5/2λ	13105	763	1.625
	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	⁴ T ₁ (⁴ P)	15B + 12Dq - 3/2λ	11725	853	1.454
		⁴ T ₁ (⁴ P)	15B + 12Dq	12243	817	1.518
		B		505		
		λ ₃ (4λ)		-345		
		P ₃		692		

각각 주어진다.

⁴T₁(⁴F) 준위를 중심으로 crystal field parameter Dq 를 구하면 $18Dq = 7002 \text{ cm}^{-1}$ 임으로 $Dq = 389 \text{ cm}^{-1}$ 로 주어지며, Racah parameter B 는 $Dq = 12243 \text{ cm}^{-1}$ 이므로 $B = 505 \text{ cm}^{-1}$ 로 주어진다. 이 결과와 불순물 광흡수 peak들에 대한 관측값은 표 2에 수록하였으며, CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정에서 T_d symmetry점에 위치한 Co²⁺ ion의 각 조건에서 energy 준위와 불순물 광흡수에 대응하는 energy 준위간의 전자전이 mechanism은 그림 9와 같다.

이상에서 CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정에서 측정된 cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 peaks에 결정장 이론을 도입하여 crystal field parameter Dq , Racah parameter B , 1st order S.O coupling parameter λ_2 및 2nd order S.O coupling parameter P_2 의 값과 CuAlS₂:Co

단결정[9]에서 구한 $Dq = 390 \text{ cm}^{-1}$, $B = 575 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_2 = -185 \text{ cm}^{-1}$, $P_2 = 240 \text{ cm}^{-1}$ 의 값과 비교해 보면 타당한 값을 알 수 있다. 그러므로 CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정에서 cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 peak들은 CuAlGeSe₄ 결정내의 T_d symmetry점에 첨가한 cobalt가 Co²⁺ ion으로 위치하고, 이 Co²⁺ ion의 energy 준위사이의 전자전이에 의해 나타남을 알 수 있다.

4. 결 론

서냉 열처리법으로 성장시킨 CuAlGeSe₄ 및 CuAlGeSe₄:Co²⁺ 결정은 chalcopyrite 결정구조를 갖고 있었으며, 286 K에서 광학적 energy gap은 각각 2.394 eV 및 2.302 eV이고 energy gap의 온도의존성은 Marnogian과 Leclerc 식으로 잘 표현되었다. 또한, CuAl-

GeSe₄:Co²⁺ 결정에서 불순물 광흡수 peak들은 모 결정의 T_d symmetry점에 위치한 Co²⁺ ion의 energy 준위간의 전자전이가 그 원인임을 규명하였다.

참고문헌

1. Wha-Tek Kim, *Phys. Rev. B.* **44**, 8667 (1991).
2. R. G. Goodchild, O. H. Hughes, S. A. Lopez-Rivera and J. C. Woolley, *Can. J. Phys.* **60**, 1096 (1982).
3. E. R. de. Gil, D. Gomez, A. V. Rivera and A. Lopez-Rivera, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **10**, 217 (1985).
4. J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Pub., New York, 1971). p. 36.
5. 한성룡, 김화택, *한국진공학회지* **2**, 486 (1993).
6. A. Manoogian and A. Leclerc, *Phys. Status Solidi(B)* **92**, K23 (1979).
7. M. Quintero, B. D. Marks and J. C. Woolley, *J. Appl. Phys.* **66**, 2402 (1989).
8. S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, *Multiplets of transition-metal ions in crystals* (Academic Press, New York, 1970). p. 106.
9. I. Aksenov, T. Kai, N. Nishikawa and K. Sato, *Jap. J. Appl. Phys.* **32**, L516 (1993).